

## 炭素電極を用いるPhenacyl Thiocyanateの電解還元

著者	佐藤 正紀, 傘 孝之
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	12
ページ	167-176
発行年	1983-03-25
URL	<a href="http://doi.org/10.14983/00000244">http://doi.org/10.14983/00000244</a>



# 炭素電極を用いる Phenacyl Thiocyanate の電解還元

歯 学 部 佐 藤 正 紀  
傘 孝 之

Masanori SATO and Takayuki KARAKASA

Electrochemical Reduction of Phenacyl Thiocyanate  
at Graphite Cathodes

(1982年11月2日受理)

日本歯科大学紀要

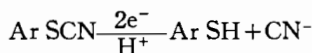
第 12 号

1983年3月

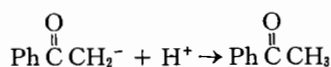
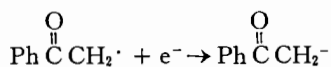
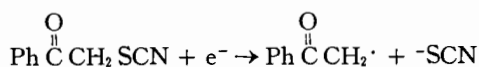
BULLETIN OF NIPPON DENTAL UNIVERSITY, GENERAL EDUCATION

## 炭素電極を用いる Phenacyl Thiocyanate の電解還元

Thiocyanate 誘導体は有機化学における重要な一分野であるにもかかわらず、その電気化学的な研究は非常に少ない。そして、そのほとんど全てが polarography による研究である。たとえば芳香族 thiocyanate 類は水の存在下、水銀陰極による二電子還元により相当する thiol を与える<sup>1)</sup>。



他方、phenacyl thiocyanate を水銀電極を用いて定電位電解すると acetophenone を与える。そして滴下水銀電極を用いる半波電位の測定では、pH 3.5 の第一還元波は  $-0.66\text{V}$ 、第二還元波は  $-1.22\text{V}$ 、pH 9.7 の第一還元波は  $-0.67\text{V}$ 、第二還元波は  $-1.59\text{V}$  であることが報告されている<sup>2)</sup>。



今回著者等は、炭素陰極を用いて phenacyl thiocyanate の定電位電解還元をおこなったときのエタノール-水系溶媒の混合比、pH、電極電位の変化が、acetophenone の生成にどのような影響を与えるかに興味をもち検討をおこなった。その結果、50または60%エタノール溶媒、pH 6.5、 $-1.0\text{V}/\text{SCE}$  で定電位電解すると高い電流効率で acetophenone が生成することがわかった。

### 実 験

Phenacyl thiocyanate は文献記載<sup>3)</sup>の方法に従って phenacyl bromide とチオシアン酸カリウムの反応により合成した。エタノール、酢酸ナトリウム、酢酸、acetophenone

は東京化成特級試薬および Cica 特級試薬をそのまま使用した。緩衝液は、酢酸と酢酸ナトリウムから調製した。この溶液に phenacyl thiocyanate を溶解し図1~18に記載の濃度のものを調製した。この溶液 25.00ml を電解槽（径 30mm, 長さ 80mm）に入れ、陰極として炭素棒（径 4mm, 長さ 35mm）、陽極として白金線（径 0.5mm, 長さ 35mm）、参照電極として飽和カロメル電極（東亜電波製）（塩橋として飽和 KCl 寒天ゲル）を用い、北斗電工製ポテンシオスタット/ガルバノスタット HA-301 を用いて定電位電解（ $-1.0V$ ,  $-1.2V$ ,  $-1.3V/SCE$ ）した。各一定時間毎に電解液  $1\mu l$  を採取し、これを日立製高速液体クロマトグラフィー638-30型を用いて分離、同定（acetophenone は市販品、phenacyl thiocyanate は標準サンプルとの保持時間の比較）、定量をおこなった。検出器は日立製紫外吸収型 635M を用い、250nm で測定した。カラムはステンレスカラム（ $2.6 \times 250mm$ ）に日立ゲル #3011 を充填したものを使用した。溶出液は99.5%エタノールを用い、流速 1ml/min で分析した。Acetophenone と Phenacyl thiocyanate の定量は、横河ヒューレット・パッカード製インテグレータ HP3390A を用いた。

## 結 果 と 考 察

Phenacyl thiocyanate のエタノール-水（1:1）溶液を各 pH 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 6.75, 7.0, 7.5, 8.0, 9.0 で調製し、24時間 TLC でその変化を追跡したところ、pH 6.75 以上では分解反応がおこることがわかった。一方 pH が5.0より低くなると水の電解が phenacyl thiocyanate の電解電位付近でも容易におこることが予想される。従って、ここでは pH 5.0 と 6.5 を選んで実験した。また各溶媒系とも原料消費量が80~90%に達すると、その後は電流効率が著しく低下するので、acetophenone の収率が80%になったところを反応の終点とした。エタノール-水混合比1:1, 3:2, 7:3, pH 5.0 と 6.5, 陰極の電位を  $-1.0$ ,  $-1.2$ ,  $-1.3V/SCE$  に保ってそれぞれ電解還元をおこなった結果を、図1~18に示した。また pH 5.0 における電流効率と電位の関係を図19に、pH 6.5 における関係を図20に示した。

図1, 4, 7, 8の条件での電解では、電流値は定電流値まで連続的に減少している。一方図2, 3, 5, 6, 9の条件での電解では、反応終了時の電流値が初期電解電流値よりも高くなっており、その際陰極からの水素発生も観察された。しかしながら、pH 5.0 における定電流値までの電解反応は、いずれも phenacyl thiocyanate の消費モル数と acetophenone の生成モル数が等しい。このことから、図2, 3, 5, 6, 9に現われた電流値の増加は、生成した acetophenone anion あるいは acetophenone が更に電極反応しているの

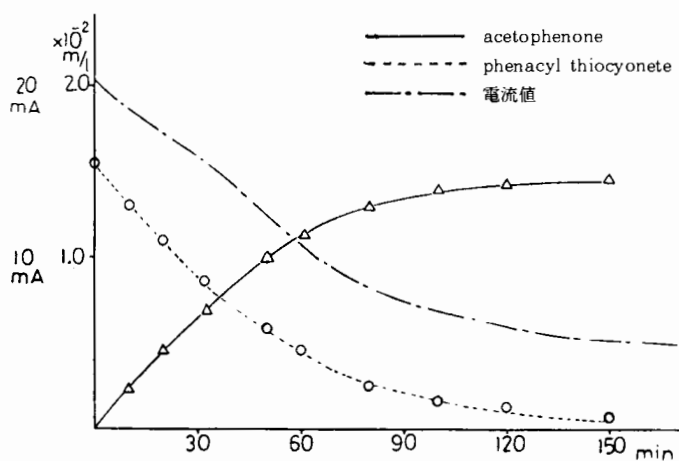


図 1

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH  
5.0, -1.0V (SCE) 原料  
初濃度  $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

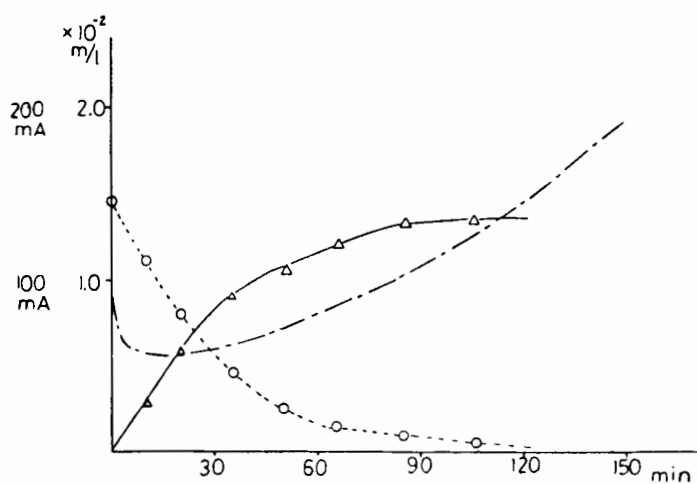


図 2

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH  
5.0, -1.2V (SCE) 原料  
初濃度  $1.47 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

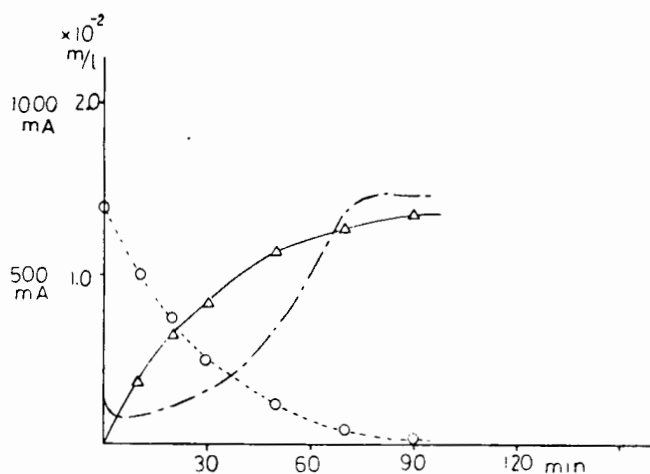


図 3

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH  
5.0, -1.3V (SCE) 原料  
初濃度  $1.40 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

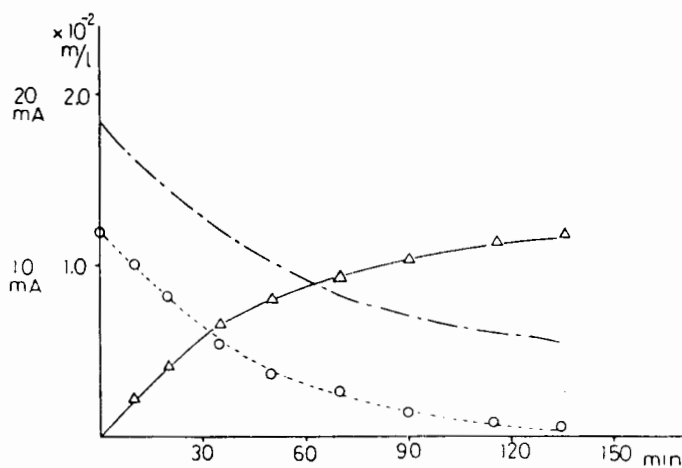


図 4

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 5.0, -1.0V (SCE) 原料  
初濃度  $1.18 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

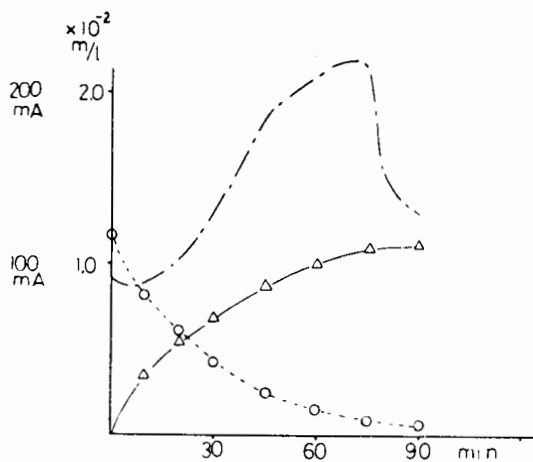


図 5

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 5.0,  
-1.2V (SCE) 原料初濃度  
 $1.18 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

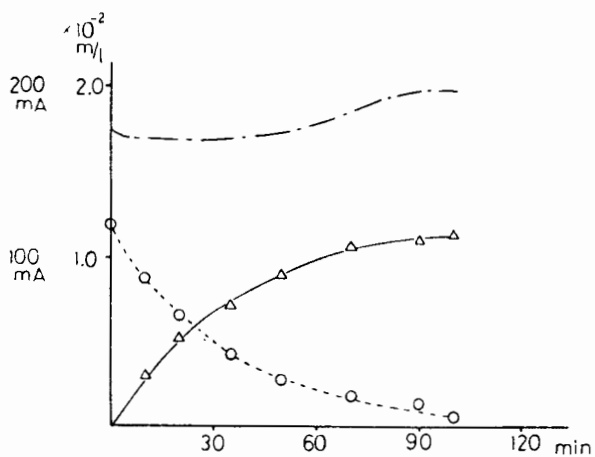


図 6

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 5.0,  
-1.3V (SCE) 原料初濃度  
 $1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

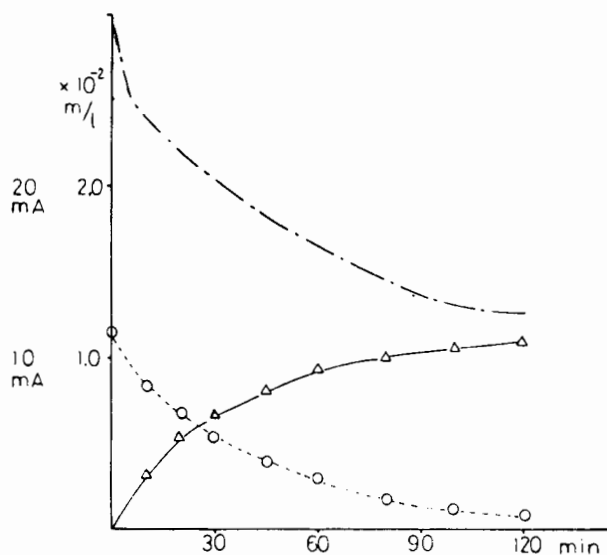


図 7

EtOH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH 5.0,  
-1.0V (SCE), 原料初濃度  
 $1.16 \times 10^{-2}$  mol/l

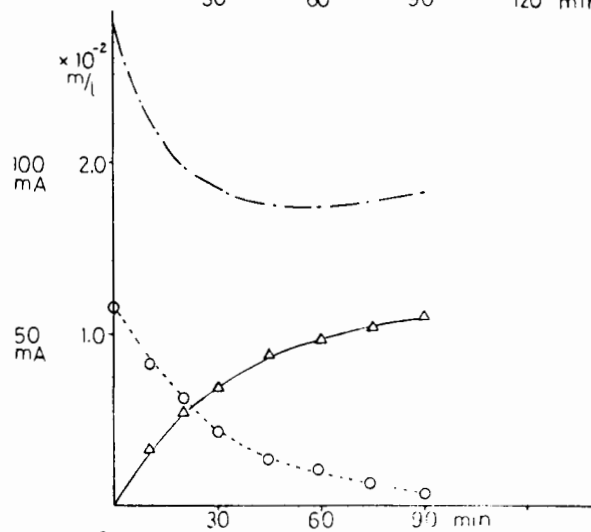


図 8

EtOH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH 5.0,  
-1.2V (SCE), 原料初濃度  
 $1.16 \times 10^{-2}$  mol/l

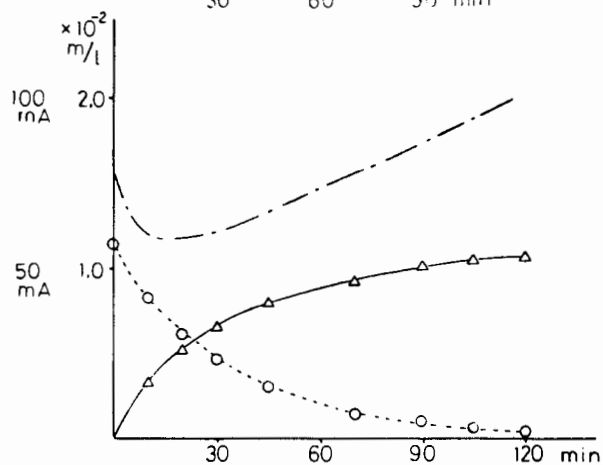


図 9

EtOH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH 5.0,  
-1.3V (SCE), 原料初濃度  
 $1.14 \times 10^{-2}$  mol/l

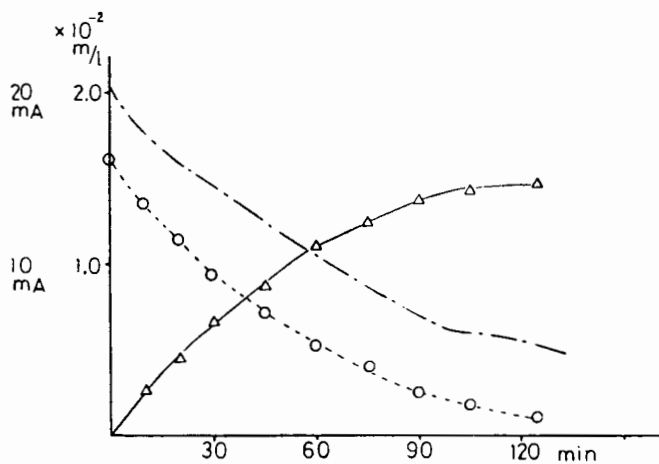


図 10

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH 6.5, -1.0V (SCE) 原料  
初濃度  $1.61 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

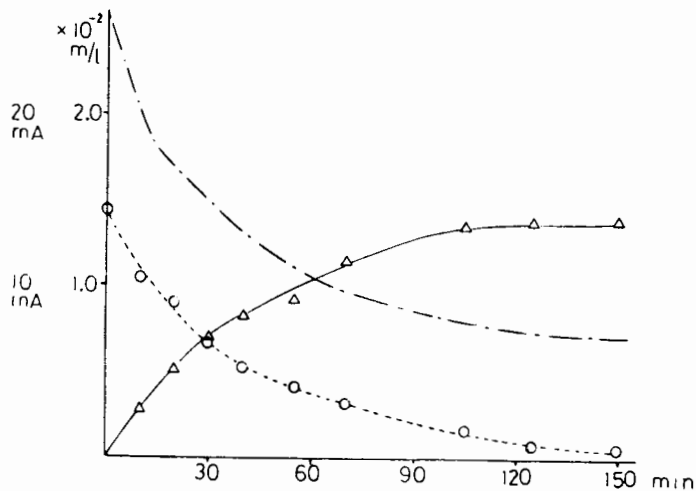


図 11

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH 6.5, -1.2V (SCE) 原料  
初濃度  $1.42 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

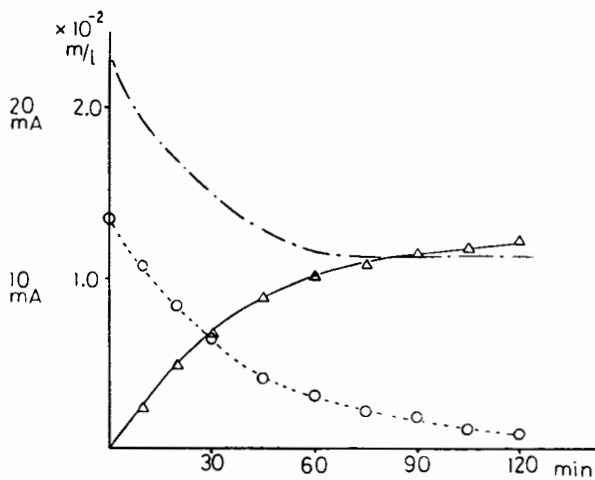


図 12

EtOH-H<sub>2</sub>O (1:1), pH 6.5, -1.3V (SCE) 原料  
初濃度  $1.34 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$



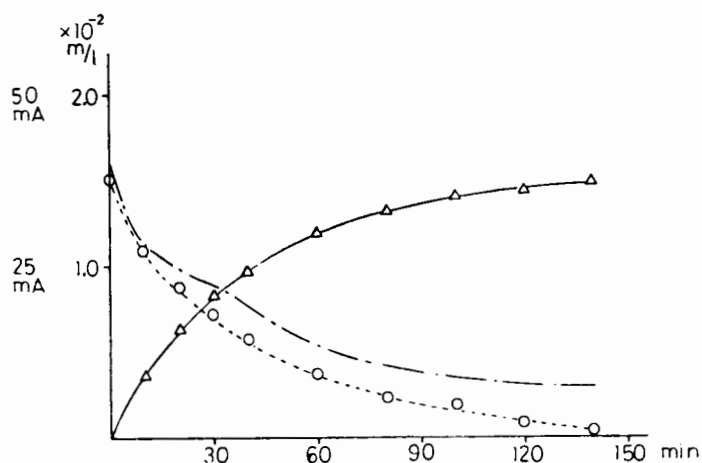


図 13

Et OH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH  
6.5,  $-1.0V_{(SCE)}$  原料  
初濃度  $1.52 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

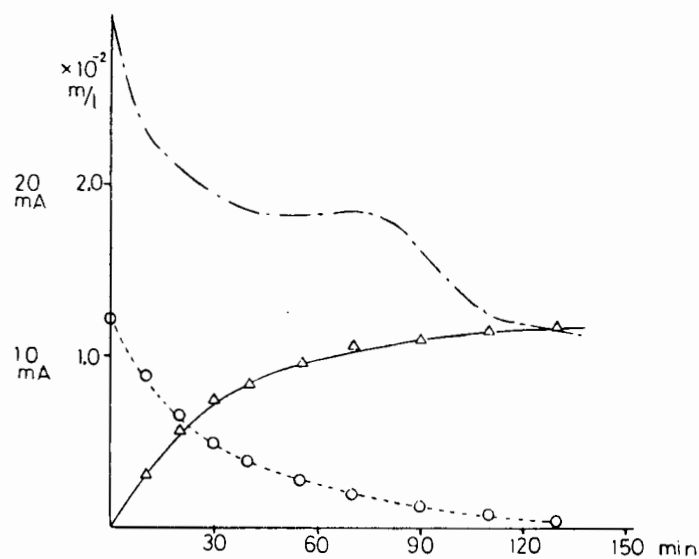


図 14

Et OH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH  
6.5,  $-1.2V_{(SCE)}$  原料  
初濃度  $1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

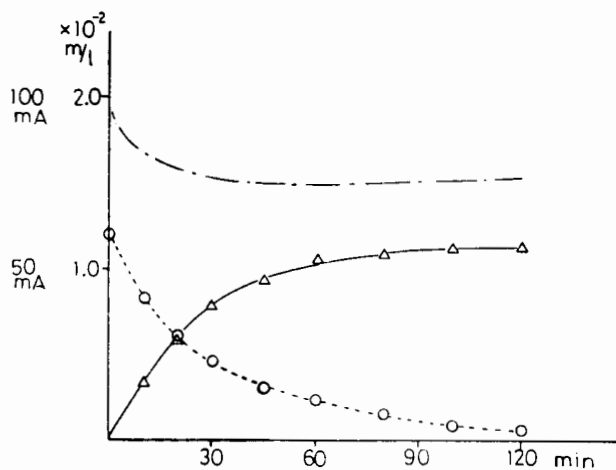


図 15

Et OH-H<sub>2</sub>O (7:3), pH  
6.5,  $-1.3V_{(SCE)}$  原料  
初濃度  $1.20 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

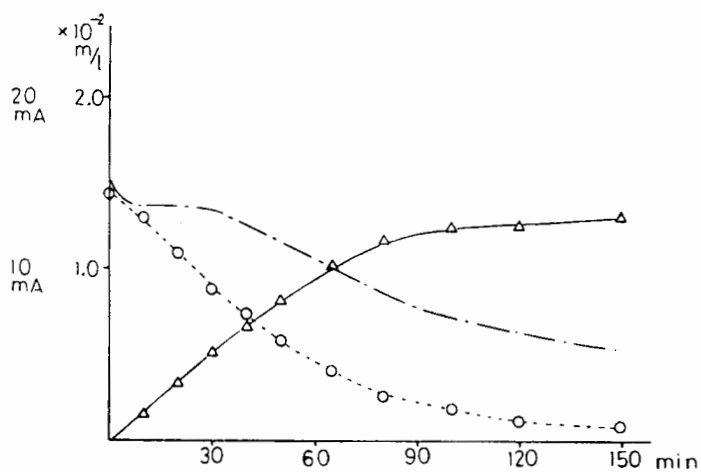


図 16

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 6.5, -1.0V (SCE) 原料  
初濃度  $1.41 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

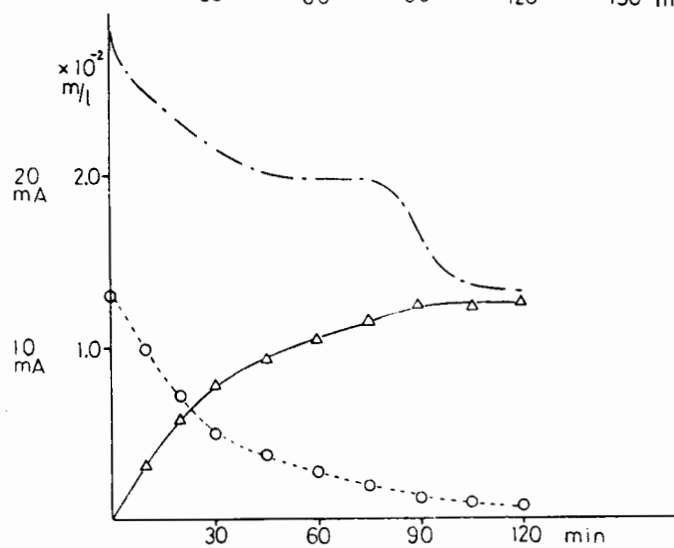


図 17

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 6.5, -1.2V (SCE) 原料  
初濃度  $1.30 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

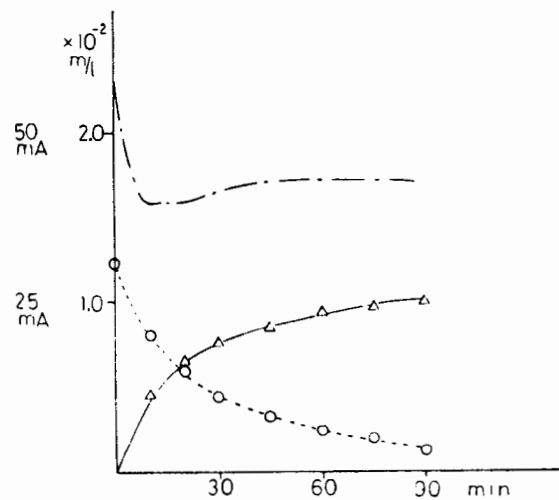


図 18

EtOH-H<sub>2</sub>O (3:2), pH 6.5, -1.3V (SCE) 原料  
初濃度  $1.22 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

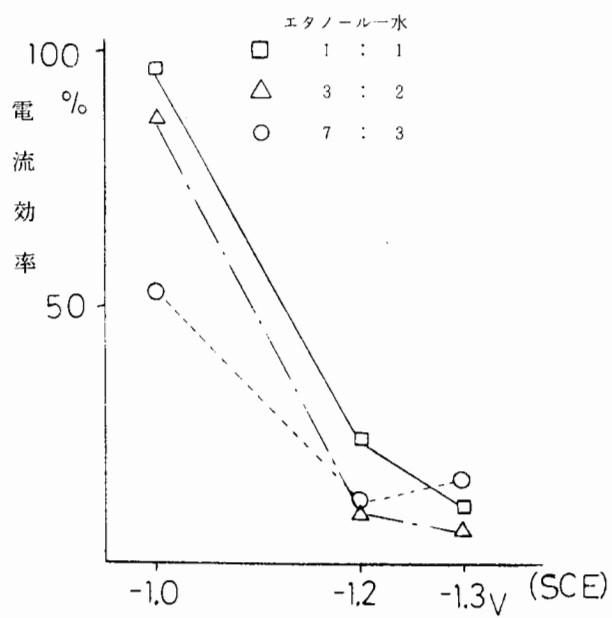


図 19

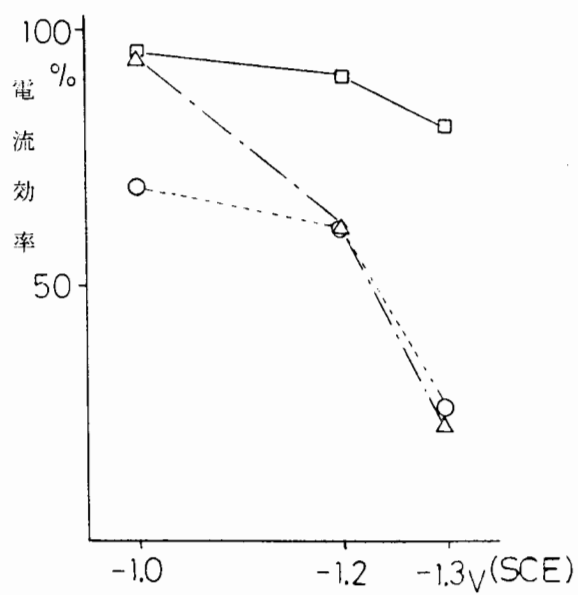


図 20

はなく、水の電解によるものと結論できる。これは pH 6.5 (図10~18) の電解反応では、いずれも pH 5.0 のような顕著な電流値の増加が観測できないことから支持される。

原料物質の消費量と電流値の関係、および polarography の結果<sup>2)</sup> から、図1, 4, 7, 8の条件の還元では陰極上での phenacyl thiocyanate の二電子還元により進行していると考えられる。一方、図2, 3, 5, 6, 8, 9の条件では水素発生が認められることから、電極還元と同時に電極上に吸着した水素<sup>4)</sup>による化学的還元によっても反応が進行している可能性が高い。

pH 5.0 (図19) における各条件での電流効率を比較すると、電位  $-1.0\text{V}/\text{SCE}$  で溶媒混合比の影響が顕著であるのに対し、電位  $-1.2$ ,  $-1.3\text{V}/\text{SCE}$  ではその影響が少ない。一方、pH 6.5 (図20) における電流効率は  $-1.0\text{V}/\text{SCE}$  で溶媒混合比の影響が少ないのに対して、 $-1.2$ ,  $-1.3\text{V}/\text{SCE}$  ではその影響が大である。また水素発生がみられる電位  $-1.2$ ,  $-1.3\text{V}/\text{SCE}$  (pH 5.0) での電流効率は非常に低い。

以上のことから、高い電流効率を示し、溶媒の影響が少なく、かつ明確に電極反応を経由する phenacyl thiocyanate の電解還元条件は、pH 6.5, 電位  $-1.0\text{V}/\text{SCE}$  であることがわかった。この条件で実験をおこなえば、中間に高収率で phenacyl anion の生成が期待でき、更にこの中間体を合成的に利用できる可能性が示された。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、適切な御指導を戴いた薩摩林貞美教授に感謝いたします。

## 文 献

- 1) "The Chemistry of Cyanates and their thio derivatives," Ed. S. Patai, John Wiley and Sons, p. 321 (1977)
- 2) H. Lund, Acta Chem. Scand., **14**, 1927 (1960)
- 3) Allen, J. Am. Chem. Soc., **57**, 198 (1935)
- 4) 喜多英明, 電化, **38**, 17, 93 (1970);  
喜多英明, 富士川計吉, 表面, **15**, 61 (1977).